Verbindungen von metallischem Natrium mit aromatischen Nitrilen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

Kennziffer D 30

vorgelegt von

LOTHAR ENGELMANN

Frankfurt am Main

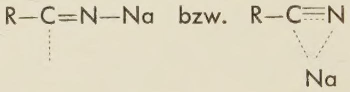
1954

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

ZUSAMMENFASSUNG:

E. Weitz und *R. Werner* stellten fest, daß sich Natrium unter Luftausschluß in unverdünntem Benzonitril mit roter Farbe löst. Bei Luftzutritt wird die Lösung sofort entfärbt. Unter geeigneten Bedingungen läßt sich die rote Verbindung isolieren. Sie enthält Natrium und Benzonitril im Verhältnis 1:1.

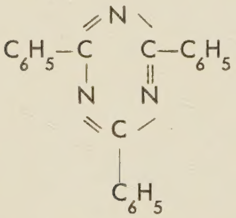
Weitz und *Werner* nehmen für die rote Verbindung in Analogie zu den Metallketylen folgende Formel an:

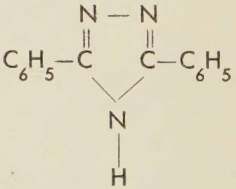


Die weiteren Untersuchungsergebnisse sprechen für den monomeren Charakter der Verbindung, der in folgenden mesomeren Grenzformeln umschrieben werden kann:

Durch Wegnahme des Natriums mit Hilfe von Sauerstoff, Jod oder Säure hinterbleibt ein Diradikal, das sich mit zwei weiteren ebensolchen zum sym. Triphenyltriazin zusammenlagert.

Bei Einwirkung von Stickoxyd reagiert die rote Verbindung unter Bildung von Natriumhyponitrit, Triphenyltriazin und 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol:

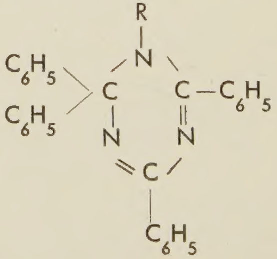




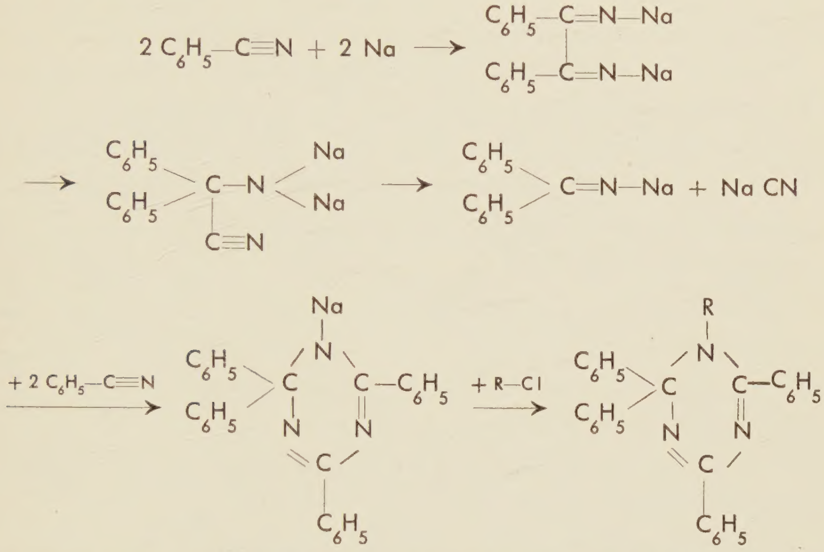
Kohlendioxyd wirkt auf die rote Verbindung nicht ein.

Bei der Umsetzung mit Alkylhalogeniden werden außer Triphenyltriazin noch Abkömmlinge des 1,2-Dihydro-1,1,3,5-tetraphenyl-2,4,6-triazins gebildet:

$R = CH_3$-, C_2H_5-, C_6H_5-CH_2-.

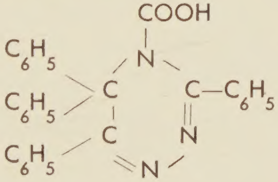


Diese Verbindungen stellen die Hauptprodukte dar, wenn das Benzonitril vor Zugabe des Natriums mit Benzol oder Äther verdünnt wird. Für ihre Bildung wird folgende Reaktion angenommen:



Es wurde nachgewiesen, daß diese Reaktion nichts mit der Rotfärbung, die auch bei verdünntem Benzonitril auftritt, zu tun hat.

Bei Einwirkung von Kohlendioxyd auf die verdünnte Lösung greift dieses in die eben geschilderte Reaktion ein unter Bildung von 1,2-Dihydro-1,1,3,6-tetraphenyl-2,4,5-triazin-2-carbonsäure:



o-Tolunitril und Terephtalsäuredinitril reagieren mit Natrium nicht merklich.

p-Tolunitril reagiert offenbar mit Natrium über eine chinoide Imidform,

also in anderer Weise als das Benzonitril.

Lebenslauf

Ich wurde am 30. Januar 1926 in Rudolstadt als Sohn des Schriftsetzers Karl Engelmann und seiner Ehefrau Frieda, geb. Zange, geboren. Mein Vater starb 1938.

Von 1932 bis 1938 besuchte ich die Volksschule, von 1938 bis 1941 die Aufbauschule in Rudolstadt. 1941 bis 1943 lernte ich in den Junkers-Werken in Köthen als Werkstoffprüfer (Chemie). Die Lehre schloß ich mit der Facharbeiterprüfung ab.

Ab 1943 Arbeitsdienst und Wehrdienst. Ende 1945 Rückkehr aus englischer Kriegsgefangenschaft.

1946 Vorstudienschule der Universität Jena. Im August 1946 bestand ich die Reifeprüfung.

Ab WS 1945/46 Studium der Chemie an der Friedrich Schiller-Universität in Jena bis zum Ende des WS 1947/48.

Am 10. Januar 1948 Eheschließung mit Gudrun Drewello aus Schwiddern in Ostpreußen.

Ab SS 1949 Fortsetzung des Chemiestudiums an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main. Im Dezember 1949 bestand ich das Diplom-Chemiker-Vorexamen. Die vorliegende Arbeit fertigte ich unter der Leitung von Herrn *Prof. Dr. E. Weitz* in der Zeit vom WS 1950/51 bis zum SS 1954 an Im Dezember 1951 bestand ich das Diplom-Chemiker-Hauptexamen.

Danken möchte ich auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn *Prof. Dr. E. Weitz*, für die freundliche Leitung und tatkräftige Förderung, die er mir bei der Anfertigung dieser Arbeit bis zu seinem Tode angedeihen ließ.

Herrn *Dr. habil W. Ried* danke ich herzlich für die Unterstützung bei der Fertigstellung der Arbeit.

1. Referent: *Privatdozent Dr. W. Ried*

2. Referent: *Prof. Dr. Th. Wieland*

Tag der mündlichen Prüfung: *14. Februar 1955*

54/177